

УДК 548.526

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Академик АН УССР В. И. АРХАРОВ, Е. Г. ДАРОВСКИХ, Б. Ф. ЖУРАВЛЕВ,
Г. Я. КОЗЫРСКИЙ, З. А. САМОЙЛЕНКО, В. К. СУЛЬЖЕНКО

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕЖКРИСТАЛЛИТНОЙ ВНУТРЕННЕЙ АДСОРБЦИИ В НИОБИЕВОМ СПЛАВЕ

Межкристаллитная внутренняя адсорбция горофильных примесей в поликристаллических твердых растворах играет важную роль в формировании свойств таких материалов путем их термообработки ⁽¹⁾.

При достаточно длительной выдержке сплава в области температур высокой растворимости горофильной примеси, т. е. при повышенной «емкости» зон межкристаллитных сочленений для этой примеси, происходит сильное адсорбционное обогащение последних. При последующем быстром охлаждении обогащенные зоны оказываются пересыщенными и в них происходит локальный распад твердого раствора. Этим обуславливается межкристаллитная хрупкость материала. При медленном охлаждении успевают произойти процесс диффузионного снижения обогащения (соответственно снижению растворимости горофильной примеси) и тем самым предотвращается охрупчивание.

Если в сплаве содержатся две или несколько горофильных примесей дело осложняется их взаимодействием типа кооперации или конкуренции ⁽²⁻⁴⁾, которые по-разному развиваются (и дают различные последствия) в различных диапазонах температуры ^(5, 6). Поэтому интересно исследовать природу явлений охрупчивания при различных режимах термообработки сплавов на основе ниобия, имеющих большое практическое значение.

Мы исследовали сплав, близкий по составу к ниобиевому сплаву D-43. После деформации прокаткой листовой сплав отжигался при 1800°С в течение 1 часа с последующей термообработкой по режимам, указанным в табл. 1.

Таблица 1

Температура и продолжительность 1-го нагрева	Охлаждение	Температура и продолжительность 2-го нагрева	Обогащение на изломе сравнительно со средней концентрацией (определяемой на шлифе)				
			Cr	Mn	W	Mo	Zr
1800°, 1 час	Закалка *	—	ОС	ОС	С	Сл	Сл
То же		1100°, 1 час	ОС	С	Сл	С	Сл
» »		1100°, 10 час	ОС	С	С	С	Сл
» »		1100°, 100 час	С	Отс	Сл	С	Отс
1500°, 1 час	Медленное **	—	ОС	С	Сл	С	Сл
1800°, 1 час		800°, 50 час	Отс	Отс	Отс	Отс	С
То же		—	Отс	Сл	Отс	Отс	Отс
» »		1100°, 1 час	Отс	Отс	Отс	Сл	Отс
» »		1100°, 10 час	Отс	Отс	Отс	Отс	Отс
» »		1100°, 100 час	Отс	Отс	Отс	Сл	Отс
» »		1500°, 10 час	ОС	Отс	Отс	С	Отс
» »		—	ОС	Отс	Отс	С	Отс

* Скорость охлаждения 10⁴ град/мин.
** Скорость охлаждения 100 град/час.

В результате термообработки сплав оказывался более хрупким, чем в деформированном состоянии. При изломе образцы разрушались преимущественно по границам зерен.

Поверхности изломов исследовали рентгеноспектральным методом по методике, описанной в (7). Находили отношение интенсивностей характерной линии определяемого химического элемента на рентгеноспектрограммах, снятых с поверхности излома и со шлифа на том же образце. Измеряли интенсивности линий $K_{\alpha_{1,2}}\text{Cr}$, $K_{\alpha_{1,2}}\text{Mn}$, $L_{\gamma_1}\text{Mo}$, $L_{\alpha_1}\text{W}$, $L_{\gamma_1}\text{Zr}$, $L_{\beta_1}\text{Nb}$. Эти отношения могут грубо количественно характеризовать степень адсорбционного обогащения зон межкристаллитных сочленений соответствующим элементом.

Уровень локального адсорбционного обогащения сильно зависит от характера и величины взаимной дезориентации сочленяемых кристаллитов, которая изменяется в широких пределах в поликристаллическом образце и может по-разному сказаться в разных участках излома и в изломах различных образцов. Кроме того в изломах различных образцов меняется доля участия интер- и транскристаллитных разрушений зерен. По этим причинам полученные численные значения измеренных отношений интенсивностей линий для различных образцов колеблются в значительных пределах. Однако все численные результаты можно разделить на 4 достаточно резко различающиеся группы (т. е. ввести оценки обогащения по четырехбалльной системе):

1) ОС — очень сильное обогащение (усиление интенсивности в 20—40 раз);

2) С — сильное обогащение (усиление в 4—10 раз);

3) Сл — слабое обогащение (усиление в 2—3 раза);

4) Отс — отсутствие заметных признаков обогащения.

Оценки обогащения по этой шкале также приводятся в табл. 1.

Полученные экспериментальные результаты могут быть сформулированы следующим образом.

Закалка после нагрева с выдержкой в течение 1 часа при 1800° фиксирует обогащение межкристаллитных сочленений в сплаве рядом растворимых примесей, при этом очень сильное — хромом и марганцем.

Закалка после нагрева при 1500° фиксирует обогащение хромом того же порядка, что и после нагрева при 1800° ; обогащение другими элементами оказывается несколько пониженным, за исключением молибдена, обогащение которым при этом повышено.

Сильное обогащение хромом, полученное в результате нагрева при 1800° и зафиксированное закалкой, снижается при последующей выдержке сплава при более низких температурах. При 1100° снижение идет сравнительно медленно: при выдержке в течение 1—10 час. обогащение снижается в 1,2 раза и только при 100-часовой выдержке оно снижается в 5 раз, оставаясь при этом еще на уровне четырехкратного относительно концентрации, осредненной по всей массе образца.

Практически полностью устраняется обогащение хромом после выдержки 50 час. при 800° .

Точно так же полностью оно устраняется медленным охлаждением от 1800° (со скоростью 100 град/час).

Если последняя обработка сопровождается вторичным нагревом до 1100° , то даже при 100-часовой выдержке не восстанавливается обогащение, которое оставалось заметным после такой же 100-часовой выдержки при той же температуре (1100°), сопровождавшей закалку от 1800° . Но если вторичный нагрев медленно охлажденного образца провести при 1500° , то довольно быстро (за 10 час.) восстанавливается сильное обогащение хромом.

Очень сильное обогащение межкристаллитных сочленений марганцем в результате нагрева на 1800° с последующей закалкой снижается при последующей выдержке при 1100° и притом быстрее, чем в случае

хрома. 100-часовая выдержка при этом устраняет обогащение марганцем, как и 50-часовая выдержка при 800°. При 1500° обогащение марганцем хотя и значительно меньше, чем при 1800°, но остается еще довольно сильным.

Обогащение молибденом в закаленных образцах оказывается при 1500° больше, чем при 1800°. Вторичный нагрев (после закалки от 1800°) при 1100° дает некоторое усиление обогащения, но при 800° (как и в результате медленного охлаждения от 1800°) оно практически устраняется.

Значительное обогащение вольфрамом выявляется в образцах, закаленных от 1800°. Последующие выдержки при более низких температурах (1500°, 1100°) ведут к снижению обогащения, а выдержка при 800°, так же как и медленное охлаждение от 1800°, устраняет его.

Слабое обогащение цирконием обнаруживается как после закалки от 1800°, так и после дополнительной выдержки при 1100 или 1500°. Некоторое усиление обогащения наблюдается после 50-часовой выдержки при 800°.

Все приведенные выше экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что в исследованном сплаве возникают и развиваются явления межкристаллитной внутренней адсорбции ряда растворенных легирующих элементов и микропримесей. Наиболее резко выражена адсорбция микропримеси хрома. Наибольшее обогащение хромом происходит как раз в области температур наибольшей растворимости хрома в ниобии⁽⁶⁾ в соответствии с основными представлениями развиваемой нами теории^(4, 5). При закалке это обогащение фиксируется, не успевая снизиться соответственно температурному ходу растворимости, снижающему емкость зон межкристаллитных сочленений при охлаждении, тогда как при медленном охлаждении это снижение реализуется.

Аналогично обстоит дело с адсорбционным поведением марганца.

Вольфрам в том сочетании конкурирующих элементов, которое имеется в исследованном нами сплаве, оказывается менее гомофильным, чем хром и марганец, хотя ведет себя аналогично последним.

Большее обогащение молибденом при 1500° сравнительно с 1800°, а также некоторое усиление обогащения молибденом в результате выдержки при 1100° после закалки от 1800°, возможно, связаны с ослаблением конкуренции со стороны хрома и марганца, адсорбция которых в этих случаях уменьшена. Та же причина, по-видимому, обуславливает усиление обогащения цирконием при 800°.

Таким образом, результаты настоящего исследования обнаружили явления межкристаллитной внутренней адсорбции в сплаве на основе ниобия и подтвердили общие закономерности этого явления в данном сплаве. Учет этих результатов необходим при решении вопросов технологии термообработки этих сплавов.

Донецкий государственный университет
Донецкий физико-технический институт и
Институт металлофизики
Академии наук УССР
Киев

Поступило
8 X 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. И. Архаров, Тр. ИМФ УФАИ СССР, Свердловск, в. 8, 54 (1946); в. 20, 201 (1958). ² В. И. Архаров, Н. Н. Скорняков, ДАН, т. 89, 841 (1953). ³ В. И. Архаров, С. Д. Вангенгейм, И. Б. Клюева, ФММ, т. 7, 457, 476 (1959). ⁴ В. И. Архаров, С. Д. Вангенгейм, Сб.: Вопросы физики конденсированного состояния, «Наукова думка», Киев, 1969, стр. 15. ⁵ В. И. Архаров, В. А. Денисюк и др., ФММ, т. 35, в. 3, 597 (1973). ⁶ В. И. Архаров, А. С. Драчинский и др., ФММ, т. 37, в. 2, 335 (1974). ⁷ В. И. Архаров, Е. С. Мархасин, З. А. Самойленко, ФММ, т. 29, в. 5, 987 (1970). ⁸ Р. П. Эллиот, Структуры двойных сплавов, т. 1, Металлургия, М., 1970, стр. 354. ⁹ В. И. Архаров, С. Д. Вангенгейм, ФММ, т. 4, в. 3, 447 (1957).